

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-227772

(43)Date of publication of application : 02.09.1997

(51)Int.Cl.

C08L 69/00
 C08K 5/521
 C08K 5/521
 C08L 25/02
 C08L 25/02
 // (C08L 25/02
 C08L 69:00
 C08L 27:12)

(21)Application number : 08-037630

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD
 DAIHACHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1996

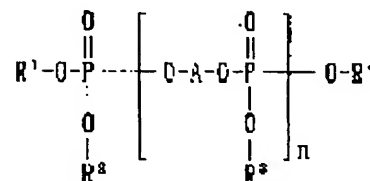
(72)Inventor : SEI TOSHIYA
 OTSUKI KATSUICHI
 MATSUMURA TADANORI

(54) POLYCARBONATE-BASED FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

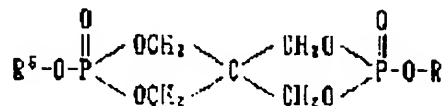
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition, comprising an aromatic polycarbonate, a styrene-based resin and specific plural kinds of organophosphorus compounds without causing the deterioration in heat and impact resistances, etc., without generating toxic gases, excellent in flame retardancy and useful as automotive and electrical parts, etc.

SOLUTION: This polycarbonate-based flame retardant resin composition comprises (A) an aromatic polycarbonate such as a bisphenol A type aromatic polycarbonate, (B) a styrene-based resin, (C) a compound of formula I [R1 to R4 are each a (1-4C alkyl-substituted) phenyl; A is phenylene; (n) is 1-5], (D) a compound of formula II [R5 and R6 are each a (one to three 1-4C alkyl-substituted) phenyl] and, as necessary, further (E) a fluororesin such as a powdery polytetrafluoroethylene. The phosphorus concentration ratio (PD/PC) of the components D to C satisfies $0 < PD/PC < 2$.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted]

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3432069

[Date of registration]

23.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227772

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P P		C 0 8 L 69/00	L P P
C 0 8 K 5/521	K G B		C 0 8 K 5/521	K G B
	K K M			K K M
C 0 8 L 25/02	L D U		C 0 8 L 25/02	L D U
	L E C			L E C
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-37630

(22)出願日 平成8年(1996)2月26日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(71)出願人 591223150

大八化学工業株式会社
大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号

(72)発明者 清 俊也

大阪府大東市灰塚1丁目2番5号

(72)発明者 大槻 勝一

大阪府箕面市桜ヶ丘3丁目1番15号

(72)発明者 松村 忠典

大阪府東大阪市森河内西1丁目22番43号

(74)代理人 弁理士 古谷 肇 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポリカーボネート系難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

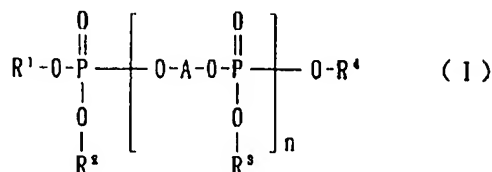
【課題】 高い耐熱性、耐衝撃性を有し、燃焼時に腐食性又は有毒性のガスの発生がなく、優れた難燃性を有するポリカーボネート系難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 (A)芳香族ポリカーボネート、(B)スチレン系樹脂、(C)特定の縮合型リン酸エステル化合物及び(D)特定の有機リン化合物、さらに必要に応じて(E)フッ素樹脂から構成される樹脂組成物であり、且つ、樹脂組成物中での(D)有機リン化合物と(C)縮合型リン酸エステル化合物とのリン濃度比(P_D/P_C)が2未満(実質的に0を含まず)であるポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

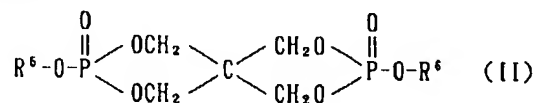
【請求項1】 (A)芳香族ポリカーボネート、(B)スチレン系樹脂、(C)下記的一般式(I)で表される縮合型リン酸エステル化合物及び(D)下記的一般式(II)で表される有機リン化合物から構成される樹脂組成物であり、且つ、樹脂組成物中での(D)有機リン化合物と(C)縮合型リン酸エステル化合物とのリン濃度比(P_D/P_C)が2未満(実質的に0を含まず)であるポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【化1】



〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は炭素数1～4のアルキル基を有してもよいフェニル基であり、且つ $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一でも又は異なってもよく、Aはフェニレン基、nは1～5の整数を示す。〕

【化2】



〔式中、 R^5 、 R^6 は炭素数1～4のアルキル基を1～3個有してもよいフェニル基であり、 R^5 、 R^6 は同一でも又は異なってもよい。〕

【請求項2】 (A)芳香族ポリカーボネートがビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートである請求項1記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 さらに(E)フッ素樹脂を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 (E)フッ素樹脂が粉状ポリテトラフルオロエチレンである請求項3記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 (A)芳香族ポリカーボネート40～95重量%と(B)スチレン系樹脂60～5重量%で構成された熱可塑性樹脂混合物100重量部に対して、(C)縮合型リン酸エステル化合物5～50重量部、及び(D)有機リン化合物0.5～30重量部の割合で含む請求項1又は2記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 (A)芳香族ポリカーボネート40～95重量%と(B)スチレン系樹脂60～5重量%で構成された熱可塑性樹脂混合物100重量部に対して、(C)縮合型リン酸エステル化合物5～50重量部、(D)有機リン化合物0.5～30重量部、及び(E)フッ素樹脂0.05～5重量部の割合で含む請求項3又は4記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性及び耐衝撃性に優れ、かつ高い難燃性を有するポリカーボネート系難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂とABS樹脂などに代表されるスチレン系樹脂とのブレンド物は耐熱性及び耐衝撃性が高いため、いわゆるポリマーアロイとして、種々の成形品、例えば、自動車、電気、電子の部品などに幅広く使用されている。前記ポリマーアロイを電気・電子部品やオフィスオートメーション(OA)機器のハウジング、エンクロージャー、シャーシなどに使用する場合、難燃性が要求される。

【0003】特に、近年、製品の安全性を高めるため、OA機器や家電製品の成形品には、アメリカの難燃規格であるアンダーライターズラボラトリーズ(UL)社のサブジェクト94に基づく難燃レベルであるV-0や5Vの規格認定が要求される場合が多い。

【0004】一方、材料の使用量を低減するためには、部品やハウジングの小型化や薄肉化が有用である。しかし、燃焼の際、成形品の薄肉部から樹脂の溶融滴下(ドリップ)が生じ、他の可燃物を延焼させる危険がある。そのため、難燃性樹脂組成物には、ドリップしない高度の難燃性も要求される。

【0005】難燃性を付与するため、ポリカーボネートとスチレン樹脂とのポリマーアロイには、通常、ハロゲン系化合物が添加されている。しかし、ハロゲン系化合物は、加工時あるいは燃焼時に腐食性又は有毒性のガスが発生するという欠点を有する。そのため、これらの欠点の少ない非ハロゲン系難燃剤の開発が望まれている。

【0006】非ハロゲン系難燃剤としては、有機リン系化合物が用いられている。代表的な有機リン化合物としてはトリフェニルホスフェートがよく知られているが、トリフェニルホスフェートは耐熱性に劣り、揮発性が高いという欠点がある。

【0007】揮発性の低い有機リン酸化合物としては、米国特許第5,204,394号や米国特許第5,122,556号などに記載されている縮合型リン酸エステルがある。これらは、トリフェニルホスフェートより耐熱性に優れるが、難燃性とのバランスで考えると、まだ充分ではない。また、これらの縮合型リン酸エステルは液体状の化合物も多く、樹脂化合物の熱変形温度を低下させるなど、樹脂物性を低下させる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高い耐熱性、耐衝撃性を有し、燃焼時に腐食性又は有毒性のガスの発生がなく、優れた難燃性を有するポリカーボネート系難燃性樹脂組成物を提供することにある。

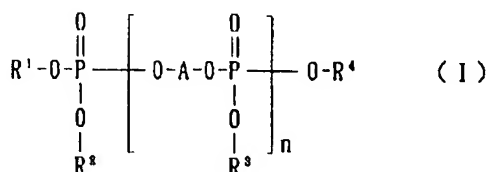
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、非ハロゲン系難燃剤として、縮合型リン酸エステル化合物と特定の有機リン化合物とを併用することにより、それぞれの単独使用では得られない優れた耐熱性、耐衝撃性を有し、しかも高い難燃性を持つ成形物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明は、(A)芳香族ポリカーボネート、(B)スチレン系樹脂、(C)下記の一般式(I)で表される縮合型リン酸エステル化合物及び(D)下記の一般式(II)で表される有機リン化合物、さらに必要に応じて(E)フッ素樹脂から構成される樹脂組成物であり、且つ、樹脂組成物中での(D)有機リン化合物と(C)縮合型リン酸エステル化合物とのリン濃度比(P_D/P_C)が2未満(実質的に0を含まず)であるポリカーボネート系難燃性樹脂組成物に関する。

【0011】

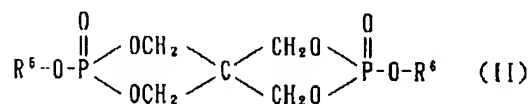
【化3】



【0012】〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は炭素数1～4のアルキル基を有してもよいフェニル基であり、且つ $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一でも又は異なってもよく、Aはフェニレン基、nは1～5の整数を示す。〕

【0013】

【化4】



【0014】〔式中、 R^5 、 R^6 は炭素数1～4のアルキル基を1～3個有してもよいフェニル基であり、 R^5 、 R^6 は同一でも又は異なってもよい。〕

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のA成分である芳香族ポリカーボネートとしては、種々のジヒドロキシアリール化合物とホスゲンとの反応によって得られるもの、又はジヒドロキシアリール化合物とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応により得られるものが挙げられる。代表的なものとしては、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとホスゲンの反応で得られるポリカーボネートである。

【0016】ポリカーボネートの原料となるジヒドロキ

シアリール化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどがある。これらのジヒドロキシアリール化合物は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0017】好ましいジヒドロキシアリール化合物には、耐熱性の高い芳香族ポリカーボネートを形成するビスフェノール類、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシジフェニルケトンなどが含まれる。特に好ましいジヒドロキシアリール化合物には、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートを形成する2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが含まれる。

【0018】なお、耐熱性、機械的強度などを損なわない範囲であれば、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートを製造する際、ビスフェノールAの一部を、他のジヒドロキシアリール化合物で置換してもよい。

【0019】本発明のB成分であるスチレン系樹脂とは、スチレン又は α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン誘導体の単独重合体又は共重合体、これらの単量体とアクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのビニルモノマーとの共重合体、ポリブタジエンなどのジエン系ゴム、エチレン・プロピレン系ゴム、アクリル系ゴムなどにスチレン及び/又はスチレン誘導体、又はスチレン及び/又はスチレン誘導体と他のビニルモノマーをグラフト重合させたものであり、例えば、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂などである。

【0020】前記の(A)芳香族ポリカーボネートと(B)

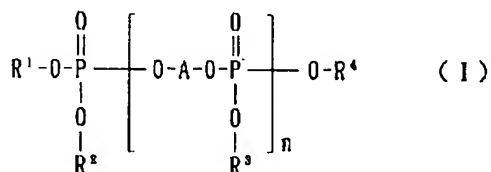
スチレン系樹脂とを溶融混合すると、いわゆるポリマーアロイを形成し、耐熱性及び耐衝撃性の高い成形品が得られる。芳香族ポリカーボネートとスチレン系樹脂との割合は、耐熱性、耐衝撃性、溶融流動性などを損なわない範囲で選択でき、例えばA/B=40~95/60~5(重量%)、好ましくは50~95/50~5(重量%)、さらに好ましくは55~85/45~15(重量%)程度である。芳香族ポリカーボネートの含有量が40重量%未満であると溶融流動性は高いものの成形品の耐熱性及び耐衝撃性が低下しやすく、95重量%を超えると成形過程での溶融流動性が低下しやすい。

【0021】本発明の特色は、C成分である縮合型リン酸エステル化合物とD成分である有機リン化合物とを併用することにより、それぞれ単独の使用では得られない優れた機械的性質と高い難燃性とを併せ持つ樹脂成形品が得られる点にある。

【0022】(C)縮合型リン酸エステル化合物は、下記の一般式(I)で表される。

【0023】

【化5】



【0024】〔式中、R¹~R⁴は炭素数1~4のアルキル基を有してもよいフェニル基であり、且つR¹~R⁴は同一でも又は異なっているもよく、Aはフェニレン基、nは1~5の整数を示す。〕

一般式(I)において、R¹~R⁴のフェニル基に置換していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル基等の炭素数1~4程度の低級アルキル基が例示される。これらのアルキル基のうち、炭素数1~3のアルキル基、特にメチル基及び/又はエチル基が好ましい。このようなアルキル基の置換数は、各フェニル基に対して1~5個、好ましくは1~3(例えば2)程度である。

【0025】一般式(I)において、Aはフェニレン基を表し、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基等である。

【0026】前記炭素数1~4のアルキル基を1~5個有するフェニル基には、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2-プロピルフェニル基、3-プロピルフェニル基、4-プロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2-ブチルフェニル基、3-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、2-イソブチルフェニル基、3-イソブチルフェニル基、2-s-ブチルフェニル基、3-s-ブチルフェニル基、4-s-ブチルフェニル基、2-t-ブチルフェニル基、3-t-ブチルフェニル基などのモノアルキルフェニル基；2,3-ジメチルフェニル基、2,3-ジエチルフェニル基、2,3-ジプロピルフェニル基、2,3-ジイソプロピルフェニル基、2-エチル-3-メチルフェニル基、3-エチル-2-メチルフェニル基などの2,3-ジアルキルフェニル基；2,4-ジメチルフェニル基、2,4-ジエチルフェニル基、2,4-ジプロピルフェニル基、2,4-ジイソプロピルフェニル基、2-エチル-4-メチルフェニル基、4-エチル-2-メチルフェニル基などの2,4-ジアルキルフェニル基；2,5-ジメチルフェニル基、2,5-ジエチルフェニル基、2,5-ジプロピルフェニル基、2,5-ジイソプロピルフェニル基、2-エチル-5-メチルフェニル基、5-エチル-2-メチルフェニル基などの2,5-ジアルキルフェニル基；2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,6-ジプロピルフェニル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、2,6-ジブチルフェニル基、2,6-ジイソブチルフェニル基、2,6-ジ-s-ブチルフェニル基、2,6-ジ-t-ブチルフェニル基、2-エチル-6-メチルフェニル基などの2,6-ジアルキルフェニル基；3,4-ジメチルフェニル基、3,4-ジエチルフェニル基、3,4-ジプロピルフェニル基、3,4-ジイソプロピルフェニル基、3-エチル-4-メチルフェニル基、4-エチル-3-メチルフェニル基などの3,4-ジアルキルフェニル基；3,5-ジメチルフェニル基、3,5-ジエチルフェニル基、3,5-ジプロピルフェニル基、3,5-ジイソプロピルフェニル基、3-エチル-5-メチルフェニル基などの3,5-ジアルキルフェニル基；2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,5-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、4-エチル-2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジエチル-4-メチルフェニル基、4-メチル-2,6-ジイソプロピルフェニル基などのトリアルキルフェニル基等が含まれる。

ル基、4-ブチルフェニル基、2-イソブチルフェニル基、3-イソブチルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、2-s-ブチルフェニル基、3-s-ブチルフェニル基、4-s-ブチルフェニル基、2-t-ブチルフェニル基、3-t-ブチルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基などのモノアルキルフェニル基；2,3-ジメチルフェニル基、2,3-ジエチルフェニル基、2,3-ジプロピルフェニル基、2,3-ジイソプロピルフェニル基、2-エチル-3-メチルフェニル基、3-エチル-2-メチルフェニル基などの2,3-ジアルキルフェニル基；2,4-ジメチルフェニル基、2,4-ジエチルフェニル基、2,4-ジプロピルフェニル基、2,4-ジイソプロピルフェニル基、2-エチル-4-メチルフェニル基、4-エチル-2-メチルフェニル基などの2,4-ジアルキルフェニル基；2,5-ジメチルフェニル基、2,5-ジエチルフェニル基、2,5-ジプロピルフェニル基、2,5-ジイソプロピルフェニル基、2-エチル-5-メチルフェニル基、5-エチル-2-メチルフェニル基などの2,5-ジアルキルフェニル基；2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,6-ジプロピルフェニル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、2,6-ジブチルフェニル基、2,6-ジイソブチルフェニル基、2,6-ジ-s-ブチルフェニル基、2,6-ジ-t-ブチルフェニル基、2-エチル-6-メチルフェニル基などの2,6-ジアルキルフェニル基；3,4-ジメチルフェニル基、3,4-ジエチルフェニル基、3,4-ジプロピルフェニル基、3,4-ジイソプロピルフェニル基、3-エチル-4-メチルフェニル基、4-エチル-3-メチルフェニル基などの3,4-ジアルキルフェニル基；3,5-ジメチルフェニル基、3,5-ジエチルフェニル基、3,5-ジプロピルフェニル基、3,5-ジイソプロピルフェニル基、3-エチル-5-メチルフェニル基などの3,5-ジアルキルフェニル基；2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,5-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、4-エチル-2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジエチル-4-メチルフェニル基、4-メチル-2,6-ジイソプロピルフェニル基などのトリアルキルフェニル基等が含まれる。

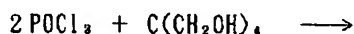
【0027】これらの中でも、メチル、エチル、プロピル基などの炭素数1~3のアルキル基を2個有するフェニル基(例えば、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基などのジメチルフェニル基等)などが好ましい。このような炭素数1~3のアルキル基を2個有するフェニル基、特にジメチルフェニル基を有する化合物を用いると、成形品の耐熱性が顕著に向上する。前記炭素数1~3のアルキル基を2個有するフェニル基として、前記アルキル基を2位及び6位に有するフェニル基(例えば、2,6-ジメチル

ルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-エチル-6-メチルフェニル基など)を用いる場合が多い。

【0028】置換基 $R^1 \sim R^4$ は炭素数1~4のアルキル基を有してもよいフェニル基であり、 $R^1 \sim R^4$ は同一でも又は異なってもよい。置換基 $R^1 \sim R^4$ が、炭素数1~4のアルキル基を1~5個有するフェニル基である化合物を用いると、熔融流動性及び成形品の耐光性を顕著に改善できる。

【0029】前記の一般式(I)において、繰返し単位 n は1~5の整数であればよいが、リン酸エステルオリゴマー型難燃剤を構成するため、1~3の整数、なかでも1又は2、特に1であるのが好ましい。前記芳香族リン酸エステル系難燃剤(C)は1種又は2種以上組み合わせで用いることができる。

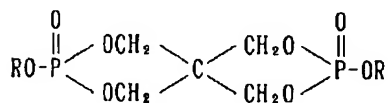
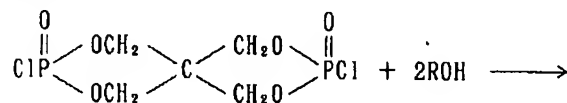
【0030】(C)縮合型リン酸エステル化合物は、種々の方法、例えば、特開平5-1079号公報に記載されているように、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 に対応するフェノール化合物(例えば、フェノール、クレゾール、キシレノールな



【0035】続いて、次式のように、上記中間生成物と一価のフェノール類とを反応させることによって製造できる。

【0036】

【化8】



【0037】〔式中 Rは芳香族基である。〕

本発明においては、Rは炭素数1~4のアルキル基を1~3個有してもよいフェニル基であり、例えばフェニル、2-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,6-ジ-tert-ブチルフェニル、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル等である。

【0038】本発明の樹脂組成物において、(C)縮合型リン酸エステル化合物の配合量は、(A)芳香族ポリカーボネートと(B)スチレン系樹脂よりなる熱可塑性樹脂混合物100重量部に対して、5~50重量部である。配合量が5重量部未満では、難燃効果が充分でなく、50重量部を超えると、電気特性も低下するため好ましくない。

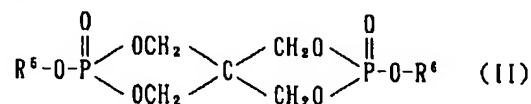
【0039】また、(D)有機リン化合物の配合量は、(A)芳香族ポリカーボネートと(B)スチレン系樹脂よりなる熱可塑性樹脂混合物100重量部に対して、0.5~30

ど)と、オキシ塩化リンと、レゾルシノールとの反応により製造できる。

【0031】本発明における(D)有機リン化合物は下記の一般式(II)で表される。

【0032】

【化6】



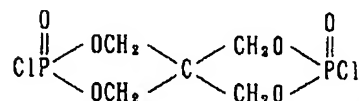
【0033】〔式中、 R^5 、 R^6 は、炭素数1~4のアルキル基を1~3個有してもよいフェニル基であり、 R^5 、 R^6 は、同一でも又は異なってもよい。〕

(D)有機リン化合物は、公知の方法により製造できる。

例えば、米国特許第3,090,799号に記載の方法によれば、次式のように、ペンタエリスリトールとオキシ塩化リンとを反応させ、

【0034】

【化7】



重量部である。配合量が0.5重量部未満では、(C)縮合型リン酸エステル化合物との併用による難燃性向上のシナジー効果が得られず、30重量部を超えると、耐衝撃性等の機械的強度が著しく低下するため好ましくない。

【0040】本発明において、(C)縮合型リン酸エステル化合物と(D)有機リン化合物との配合比に関しては、樹脂組成物中の(D)有機リン化合物と(C)縮合型リン酸エステル化合物とのリン濃度比(P_D/P_C)が2未満(実質的に0を含まず)、好ましくは0.1~1.9、さらに好ましくは0.5~1.0である。リン濃度比(P_D/P_C)が2を超えると、(C)縮合型リン酸エステル化合物と(D)有機リン化合物の併用による難燃性向上のシナジー効果が低下する。

【0041】本発明のE成分であるフッ素樹脂は、火種及び融液の落下(ドリップ)を抑制するため難燃助剤として機能する。フッ素樹脂には、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニルフルオライド、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどのフッ素含有モノマーの単独又は共重合体や前記フッ素含有モノマーと、エチレン、プロピレン、アクリレートなどの重合性モノマーとの共重合体が含まれる。フッ素樹脂の代表例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドなどの単独重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレ

ン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体などである。これらのフッ素樹脂は1種又は2種以上混合して使用できる。これらのフッ素樹脂の中で、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

【0042】なお、フッ素樹脂は慣用の方法、例えば、米国特許第2,393,967号明細書に記載の乳化重合法などにより得ることができる。

【0043】前記フッ素樹脂は、芳香族ポリカーボネート及びスチレン系樹脂との熔融混合により混和しても良いが、粒状、例えば、平均粒径10~5000 μ m、好ましくは100~1000 μ m、さらに好ましくは200~700 μ m程度の粉粒体として使用する場合が多い。

【0044】(E)フッ素樹脂の使用量は、例えば、(A)芳香族ポリカーボネートと(B)スチレン系樹脂よりなる熱可塑性樹脂混合物100重量部に対して0.05~5重量部、好ましくは0.1~2重量部、さらに好ましくは0.2~1重量部程度である。フッ素樹脂の添加量が0.05重量部未満ではドリッパ防止効果が小さく、高い難燃性を成形品に付与することが困難であり、5重量部を超えると成形品の熱収縮が大きく、加熱時の寸法精度が低下するだけでなく、コスト高になる。

【0045】本発明の難燃性樹脂組成物には、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤などの劣化防止剤、滑剤、帯電防止剤、離型剤、可塑剤、ガラス繊維、炭素繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維などの補強繊維、炭酸カルシウム、タルクなどの充填剤、顔料などの着色剤などを添加してもよい。前記添加剤の使用量は、耐熱性、耐衝撃性、機械的強度などを損なわない範囲で、添加剤の種類に応じて適当に選択できる。

【0046】〔難燃性樹脂組成物の調製〕本発明の難燃性樹脂組成物は、(A)芳香族ポリカーボネート、(B)スチレン樹脂、(C)縮合型リン酸エステル化合物及び(D)有機リン化合物、さらに必要に応じて(E)フッ素樹脂をV型ブレンダー、スーパーミキサー、スーパーフローター、ヘンシェルミキサーなどの混合機を用いて予備混合した組成物であってもよいが、通常、前記予備混合物を均一に熔融混合した混合物である場合が多い。このような混合物は、前記予備混合物を混練手段を用い、例えば、200~300℃、好ましくは220~280℃程度の温度で熔融混練し、ペレット化することにより得ることができる。混練手段としては、種々の熔融混合機、例えば、ニーダー、一軸又は二軸押出機などが使用できるが、二軸押出機などを用いて樹脂組成物を熔融して押出し、ペレタイザーによりペレット化する場合が多い。

【0047】本発明の難燃性樹脂組成物は、家庭電化製品、OA機器などのハウジングやエンクロージャー、携帯電話機などのハウジングやケーシングなどの種々の成形品を成形する材料として有用である。このような成形品

は慣用の方法、例えば、ペレット状難燃性樹脂組成物を射出成形機を用いて、例えば、220~280℃程度のシリンダー温度で射出成形することにより製造できる。

【0048】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものでない。

【0049】なお、以下の実施例及び比較例の樹脂組成物の評価は下記の要領で行った。

【0050】(1) 熱変形温度

熱変形温度は厚さ1/4インチの試験片に荷重18.6kg/cm²を作用させて、ASTM D-256に準じて測定した。

【0051】(2) アイゾット衝撃強度

アイゾット衝撃強度は厚さ1/4インチの切削ノッチ付きテストピースを用い、ASTM D-256に準じて測定した。

【0052】(3) 難燃性

難燃性は厚さ1/16インチのテストピースを用い、難燃性の評価尺度として、米国UL規格のUL-94に規定されている垂直燃焼試験(94V-0)に準じて評価した。

【0053】熱可塑性樹脂混合物の製造例

ポリカーボネート樹脂として、タフロンFN2700(商品名、出光石油化学(株)製、ビスフェノールA型ポリカーボネート、粘度平均分子量27,000)(A1)を、スチレン系樹脂として、スチレン75重量%とアクリロニトリル25重量%とをリン酸カルシウム系の分散剤水溶液中で懸濁重合法により重合した重合体(B1)及びポリブタジエンゴムラテックス(固形分換算で40重量部)の存在下、スチレン45重量部とアクリロニトリル15重量部を乳化重合法によりグラフト重合した重合体(B2)とを用いて、それぞれA1/B1/B2=80/13/7及び70/20/10(重量比)の割合で混合し、樹脂混合物を調製した(それぞれの樹脂混合物をAB-1及びAB-2とした)。

【0054】実施例1~4、比較例1~6

前記熱可塑性樹脂混合物(AB-1、AB-2)、(C)縮合型リン酸エステル化合物としてPX-200(商品名、大八化学工業(株)製、融点100℃)、(D)有機リン化合物としてジフェニルペンタエリスリトールジホスフェート(融点197℃)、(E)フッ素樹脂としてポリテトラフルオロエチレン(ダイキン工業(株)製、商品名:ポリフロンTFE、平均粒子径約500 μ m)、酸化防止剤及び熱安定剤を添加し、V型ブレンダーにて40分間予備混合した。この予備混合物を二軸混練押出機を用いて熔融押出してペレット化した。なお、上記難燃剤PX-200は前記一般式(I)において、R¹、R²、R³及びR⁴が2,6-ジメチルフェニル基であり、Aが1,3-フェニレン基であり、n=1の化合物である。得られたペレットを80℃のオーブンで4時間以上乾燥した後、射出成形機(シリンダー温度250℃、金型温度60℃)で一般物性用試験片を作成し、定法に従い物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0055】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	実施例4	比較例4	比較例5	比較例6
PC/ABS (A-B-1)	100	100	100	100	100	100				
PC/ABS (A-B-2)							100	100	100	100
PX-200 (C)	9.8	7.3	5.3		2.9	12.0	11.8	14.0	4.8	2.9
ジフェニルペンタエリスリ トールジホスフェート (D)	2.9	4.4	5.8	13.0	6.9		1.8		5.8	6.9
フッ素樹脂 (E)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
酸化防止剤、安定剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
リン濃度比 (P _o /P _c)	0.5	1.0	1.8		4.0		0.25		2.0	4.0
熱変形温度 (HDT, °C)	97	98	99	102	102	96	93	93	99	100
アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	15	15	13	5	5	11	11	13	9	8
難燃性 (UL-94)	V-0	V-0	V-0	B 燃焼	B 燃焼	B 燃焼	V-0	B 燃焼	B 燃焼	B 燃焼

【0056】

【発明の効果】特定のリン化合物を組み合わせることによって、加工時あるいは燃焼時に腐食性又は有毒性のガスの発生がなく、優れた難燃性を有し、耐熱性、耐衝撃

性などの物理的特性の低下が小さく、ハロゲン含有しないポリカーボネート系樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

//C08L 25/02

69:00

27:12)